

**PCT**WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  G02B 1/04, 6/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/60382</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02831  (22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 2000 (30.03.00)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, IN, JP, KR, MX, SG, SK, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 199 14 743.4 31. März 1999 (31.03.99) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse, CH-7013 Domat/Ems (CH).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): HORN, Hans-Matthias [DE/DE]; Regerweg 5, D-96465 Neustadt (DE). SCHAEFER, Joachim [DE/DE]; Obere Birkleite 15, D-96465 Neustadt (DE). SCHMIDT, Ilona [DE/DE]; Am Tau 2, D-96465 Neustadt (DE). THULLEN, Helmut [DE/CH]; Versamerstrasse 39, CH-7402 Bonaduz (CH). EICH-HORN, Volker [DE/CH]; Ringstrasse 170, CH-7000 Chur (CII). WUTKE, Thomas [DE/DE]; Denklinger Strasse 79, D-51545 Waldbröl (DE). STOEPPELMANN, Georg [DE/CH]; Via Sableun 2, CH-7402 Bonaduz (CH).			
(74) Anwalt: BECKER-KURIG-STRASUS; Bavariastrasse 7, D-80336 München (DE).			
(54) Title: OPTICAL WAVE-GUIDE			
(54) Bezeichnung: OPTISCHE ADER			
(57) Abstract			
<p>The car industry makes increasing use of plastic light guides whose protective layers (4) consist of a polyamide. Since unmodified polyamide adheres poorly to the fluoropolymers frequently used as material for the fibre cladding (3), the plastic light guide (2, 3) moves in relation to the protective layer (4) when the temperature changes. To suppress this so-called 'pistoning' effect the light guide plugs and support elements have to exert considerable clamping forces on the protective layer (4) and the plastic light guide (2, 3) positioned therein, which results in greater signal attenuation. The use of a modified polyamide significantly improves the adhesion of the protective layer (4) on the fluoropolymer cladding (3) of a plastic light guide. A modified polyamide 12 whose carboxyl terminal group concentration is no more than 15 <math>\mu</math>Aq/g and whose amino terminal group concentration is between 50 <math>\mu</math>Aq/g and 300 <math>\mu</math>Aq/g and which presents low viscosity is especially suitable as protective layer material.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Im Bereich der Automobilindustrie kommen zunehmend K-LWL zum Einsatz, deren Schutzhülle (4) aus einem PA besteht. Da unmodifiziertes PA nur schlecht auf dem häufig als Material für den Fasermantel (3) verwendeten Fluorpolymeren haftet, bewegt sich der K-LWL (2, 3) bei einer Temperaturänderung relativ zur Schutzhülle (4). Um diesen als "Pistoning" bezeichneten Effekt zu unterdrücken, müssen die LWL-Stecker und Halterungen sehr grosse, zu einer Erhöhung der Signaldämpfung führende Klemmkräfte auf die Schutzhülle (4) und den darin angeordneten K-LWL (2, 3) ausüben. Durch Verwendung eines modifizierten PA lässt sich der Haftplatz der Schutzhülle (4) auf dem aus einem Fluorpolymer bestehenden Mantel (3) eines K-LWL deutlich verbessern. Als Schutzhüllensmaterial kommt insbesondere ein modifiziertes PA 12 in Betracht, dessen Carboxylengruppenkonzentration maximal 15 <math>\mu</math>Aq/g beträgt und dessen Aminoendgruppenkonzentration im Bereich zwischen 50 <math>\mu</math>Aq/g und 300 <math>\mu</math>Aq/g liegt und tiefviskos ist.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenland	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Optische Ader

Die vorliegende Erfindung betrifft optische Adern mit einem einen Faserkern und einen ein- oder mehrschichtig aufgebauten Fasermantel aufweisenden Kunststoff-Lichtwellenleiter (im folgenden kurz K-LWL) und mindestens einer den K-LWL 10 umschließenden Schutzhülle. Der Fasermantel oder zumindest seine äußere Schicht kann aus einem fluorhaltigen Kunststoff bestehen. Für die Schutzumhüllung des Faserkerns kann Polyamid eingesetzt werden.

Kunststoff-Lichtwellenleiter kommen im Bereich der Telekommunikation als stör- 15 unanfälliges und einfach handhabbares optisches Übertragungselement überall dort zum Einsatz, wo der Abstand zwischen Sende- und Empfangseinheit nur wenige Meter bis maximal 100–150 m beträgt. Auch in den Bereichen Verkehrstechnik/Fahrzeugbau (Da- 20 ten- und Signalübertragung in Kraftfahrzeugen, Flugzeugen, Schiffen usw.), Beleuchtung (Wechselverkehrszeichen), Automatisierungstechnik (Maschinen- steuerung) und Sensorik gewinnen K-LWL zunehmend an Bedeutung (Draht 46 (1995) 4, Seiten 187–190).

Ein der Daten- oder Signalübertragung dienender K-LWL besteht aus einem häufig aus Polymethylmethacrylat (PMMA; Brechzahl  $n_{PMMA} = 1.49$ ) gefertigten Faserkern ( $\varnothing_{Kern} \approx 980 \mu\text{m}$ ) und einem den Faserkern konzentrisch umhüllenden, auch als „Cladding“ be- 25 zeichneten, ein- oder mehrschichtig aufgebauten Fasermantel (Außendurchmesser  $\varnothing_{Mantel} \approx 1000 \mu\text{m}$ ). Als Mantelmaterial finden vorwiegend fluorhaltige Kunststoffe Verwendung, deren Brechzahl im Bereich zwischen  $n_{Mantel} = 1.35 - 1.42$  liegt. Die optische Dämpfung eines solchen K-LWL beträgt typischerweise 130–150 db/km ( $\lambda = 30 650 \text{ nm}$ ), der minimale Biegeradius etwa 5–10 mm.

Um den empfindlichen K-LWL vor mechanischen, thermischen und chemischen Einwirkungen zu schützen, wird er mit einer im folgenden als Schutzhülle bezeichneten, ggf. auch mehrschichtig aufgebauten Kunststoffmantel versehen (WO 99/12063). Die mittels eines Extruders aufgebrachte Schutzhülle (Außendurchmesser  $\varnothing_{Ader} \approx 1.5-2.2 \text{ mm}$ ) kann, je nach Verwendungszweck oder Einsatzgebiet, beispielsweise aus Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Ethylenvinylacetat (EVA) oder Polyamid (PA) bestehen.

Im Bereich des Automobilbaus finden Polyamide als Schutzhüllenmaterial Verwendung, da es den dortigen Anforderungen hinsichtlich der mechanischen Festigkeit (Zugfestigkeit, Querdruckfestigkeit), der maximalen Einsatztemperatur und der chemischen Beständigkeit erfüllt. Probleme bereitet allerdings die schlechte Haftung der Polyamid-Schutzhülle auf einem K-LWL, dessen Fasermantel aus einem fluorhaltigen Polymer besteht. Der nur schwache Haftsitz der Schutzhülle wirkt sich insbesondere dann nachteilig aus, wenn die optische Ader (K-LWL plus Schutzhülle) in einer großen Temperaturschwankungen unterliegenden Umgebung (Fahrgastzelle eines Kraftfahrzeugs) verlegt ist und sich der K-LWL aufgrund seines unterschiedlichen Wärmedehnungsverhaltens und der nur schlechten Haftung des Polyamids auf dem Fluorpolymer relativ zur Schutzhülle bewegt. Dies hat zur Folge, daß sich beispielsweise der Abstand der Stirnfläche des K-LWL zu den Sende- und Empfangselementen (Leuchtdiode/PIN-Diode) unter Umständen soweit vergrößert, daß unzulässig hohe, ggf. zum Ausfall der Datenübertragungsstrecke führende Intensitätsverluste auftreten. Außerdem besteht die Gefahr der Beschädigung der Sende- oder Empfangselemente, falls der K-LWL zu weit aus der Schutzhülle herauswandert.

Um diesen als „Pistoning“ des K-LWL bezeichneten Effekt zu unterdrücken, werden Stecker, Koppler oder Halterungen verwendet, die große Klemm- oder Crimpkräfte auf die Schutzhülle ausüben und so die Reibung zwischen Schutzhülle und K-LWL erhöhen. Die dadurch bewirkte Deformation der Grenzschicht zwischen Faserkern und Fasermantel hat allerdings eine erhöhte Signaldämpfung zur Folge.

Das Abmanteln der Schutzschicht im Stecker verhindert zwar das „Pistoning“, birgt allerdings die Gefahr, den Fasermantel während der Montage durch die unsachgemäße Handhabung des mit einem Messerpaar ausgestatteten Absetzwerkzeugs zu beschädigen.

Die vom Stecker auf die optische Ader ausgeübten Klemm- oder Crimpkräfte lassen sich auch durch eine formschlüssige Verankerung des K-LWL in einer konusförmigen Bohrung des Steckergehäuses reduzieren. So wurde vorgeschlagen, die Stirnfläche des K-LWL mit Hilfe einer heißen Platte anzuschmelzen, den entstehenden Schmelzwulst in die sich nach Innen verjüngende Steckerbohrung zu drücken und den K-LWL so fest im Steckergehäuse zu verankern. Im aufgeschrmolzenen und damit deformierten Bereich weicht die Geometrie des K-LWL u.U. erheblich von der Totalreflexion ermöglichen Zylindergeometrie ab, so daß im Steckergehäuse erhöhte Intensitätsverluste auftreten.

EP 0 649 738 A1 beschreibt, daß man eine kraftschlüssige Verbindung aus Polyamid und Polyvinylidenfluorid dadurch herstellen kann, daß man dem Polyamid ein Polyglutarimid zumischt. So kann z.B. durch ein einstufiges Extrusionsverfahren ein Zweischichtverbund aus einem Polyamid und einem Polyvinylidenfluorid, ein 5 Dreischichtverbund aus einem Polyamid, einer Haftvermittlerschicht aus einem Polyamid-Polyglutarimid-Blend und einem Polyvinylidenfluorid hergestellt werden. Polyglutarimide sind auch als Polymethacrylimide (PMMI) bekannt.

Für die Extrusionsverarbeitung bei K-LWL ist es wichtig, daß die Schutzhülle, die direkt 10 auf dem Fasermantel liegt, bei möglichst tiefer Temperatur aufgetragen wird. Die Glasübergangstemperaturen der fluorhaltigen Polymeren des Fasermantels liegen in der Nähe derjenigen des Faserkernmaterials (PMMA; 106° C), d.h. zwischen 80 und 120° C. Der Fasermantel ist aber nur ca. 10 µm dick, seine optischen Eigenschaften sind 15 genau eingestellt und können leicht durch thermische oder chemische Einflüsse beeinflußt bzw. verändert werden. Daher müssen die Materialien der Schutzhülle bei möglichst tiefer Schmelztemperatur aufextrudiert werden.

Bei Versuchen der Erfinder der vorliegenden Anmeldung mit Blends aus PMMI 20 (Pleximid 130, Hersteller: Röhm, Deutschland) und tiefviskosem Polyamid 12 (relative Viskosität von 1,65, gemäß 0,5 % in m-Cresol), konnte festgestellt werden, daß aufgrund der hohen Blendviskosität deutlich zu hohe Schmelztemperaturen bei der K-LWL-Kabelextrusion resultierten und die optische Dämpfung der Faser hier irreversibel erhöht wurde. Polyamid 12/PMMI-Mischungen sind daher als Materialien für die Schutzhülle unbrauchbar.

25 Im übrigen sind die in den Beispielen der EP 0 649 738 A1, Seite 6, Tabelle, aufgeführten Polyglutarimide sehr hochviskos und können nicht als Zwischenschicht für ein Dreischichtverfahren oder als Komponente im Blend mit Polyamid 12 für die K-LWL-Extrusion eingesetzt werden.

EP 0 767 190 A1 beschreibt die Verwendung von Polyamid-Haftvermittlern zur Herstellung von Mehrschichtpolymer- oder Rohrleitungen, d.h. Benzin- oder Kühlflüssigkeitsleitungen für den Automobilbau. Die hier eingesetzten Polyamide sind 30 üblicherweise nicht tiefviskos. Weiterhin sind auch keine optischen Eigenschaften der Schichten gefordert. Die in der EP 0 767 190 A1 beschriebenen Polyamide weisen zwar einen Aminoendgruppenüberschuß auf. Bei durch die Erfinder der vorliegenden Anmeldung durchgeführten K-LWL-Extrusionsversuchen mit dem in der EP 0 767 190 A1 beschriebenen Haftvermittler wurden zwar akzeptable Extrusions- 35

temperaturen erreicht, so daß die optische Faser nicht thermisch geschädigt wurde. Bei der nachfolgenden Hitzelagerung (80° C, 24 Stunden) färbte sich jedoch die äußere Schicht der Faser, also der Mantel, braun. Dies rührte anscheinend von einer Diffusion der Monomeren in den Mantel und einer anschließenden chemischen Reaktion her. Die 5 Verfärbung beeinträchtigte die optischen Eigenschaften der Faser. Die Polyamidformmassen gemäß EP 0 767 190 A1 scheiden somit als Haftvermittler oder Schutzschicht für K-LWL aus.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine optische Ader mit 10 geringer Relativbewegung auch bei großen Temperaturschwankungen bereitzustellen. Die die Schutzhülle bildende Formmasse soll auf dem Fasermantel gut haften und diesen chemisch nicht angreifen. Außerdem soll sichergestellt sein, daß das Übertragungsverhalten und die Dämpfungseigenschaften der optischen Ader weitgehend dem des nicht mit der Formmasse umhüllten K-LWL entsprechen.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine optische Ader 1 mit einem Faserkern 2 und einen ein- oder mehrschichtig aufgebauten Fasermantel 3 aufweisenden Kunststoff-Lichtwellenleiter (K-LWL) 2, 3 und mindestens einer einen K-LWL 2, 3 umschließenden Schutzhülle 4. Der Fasermantel 3 oder zumindest seine äußere Hülle 20 aus einem fluorhaltigen Kunststoff und die Schutzhülle 4 bestehen im wesentlichen aus Polyamiden (PA), vorzugsweise aus PA 11, PA 12, PA 610, PA 612, PA 1212 oder den Copolyamiden PA 6/12, PA 6/9/6, PA 6/9/12, PA 610/6, PA 610/11, PA 610/12, PA 612/6, PA 612/11, PA 612/12 oder deren Gemischen sowie weiteren Homo- und Copolyamiden mit einem Schmelzpunkt von unter 220° C, vorzugsweise unter 210° C. 25 besonders bevorzugt unter 200° C, und sind selbsthaftend auf dem Fasermantel 3 aufgebracht. Die Carboxylendgruppenkonzentration des eingesetzten Polyamids beträgt maximal 15  $\mu\text{Äq/g}$  und die Aminoendgruppenkonzentration liegt im Bereich zwischen 50  $\mu\text{Äq/g}$  und 300  $\mu\text{Äq/g}$ .

30 Diese optische Ader gemäß Patentanspruch 1 erfüllt die oben genannten Anforderungen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyamide sind tiefviskos, damit sie bei möglichst tiefer Schmelztemperatur extrudiert werden können. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Polyamide eine Viskosität von unter 2,0, insbesondere von unter 1,8 35 und besonders bevorzugt von 1,4 bis 1,8 (relative Viskosität gemessen 0,5 % in m-Cresol) auf. Dadurch läßt sich die Qualität der Verarbeitung erhöhen. Es zeigte sich in Versuchen (siehe unten), daß sich bei einem durchgeführten Temperaturtest (80° C, 24

Stunden) keine Verfärbung der äußeren Schicht der Faser, d.h. des Mantels, einstellte und somit keine Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften der Faser resultierte.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

5

Aufgrund des guten Haftsitzes der aus einem modifizierten PA bestehenden Schutzhülle auf dem Fasermantel des K-LWL muß ein endseitig aufgesetzter Stecker deutlich geringere Klemm- oder Crimpkräfte auf die optische Ader ausüben, um den als „Pistoning“ bezeichneten Effekt zu verhindern. Dies vermindert die durch äußere Kräfte 10 hervorgerufene Signaldämpfung im K-LWL und ermöglicht die Verwendung vergleichsweise einfach aufgebauter und damit billigerer Stecker oder Halterungen. Außerdem kann das Abmanteln der Schutzhülle im Bereich des Steckers entfallen. Selbst eine 24stündige Lagerung der optischen Ader bei einer Temperatur  $T = 80^\circ\text{C}$  15 führt zu keiner, durch chemische Prozesse hervorgerufenen Erhöhung der Signaldämpfung. Es tritt insbesondere keine Verfärbung des Fasermantels auf.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand der Zeichnung und der Beispiele erläutert, wobei die einzige Figur ein Ausführungsbeispiel einer optischen Ader („K-LWL-Simplex-Ader“) im Querschnitt zeigt.

20

Die in Figur 1 nur schematisch und nicht maßstabsgetreu im Querschnitt dargestellte optische Ader 1 kommt insbesondere als Übertragungselement für die störungsfreie Übermittlung von Daten und Signalen innerhalb der Fahrgastzelle eines Kraftfahrzeugs zum Einsatz. Als lichtleitende Struktur enthält die Ader 1 einen sogenannten 25 Stufenindexprofil K-LWL, der im gezeigten Ausführungsbeispiel aus einem PMMA-Faserkern 2 ( $\varnothing_{\text{Kern}} = 980 \mu\text{m}$ , Brechzahl  $n_{\text{Kern}} = 1,49$ ) und einem aus einem fluorhaltigen Polymer gefertigten, ein- oder mehrschichtig aufgebauten Fasermantel 3 ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 1000 \mu\text{m}$ , Brechzahl  $n_{\text{Mantel}} = 1,35 - 1,42$ ) besteht. Da sich der Kunststoff PMMA sehr gut schneiden und schleifen lässt, nimmt die Bearbeitung der 30 Faserstirnfläche (diese soll sauber, glatt und riefenfrei sein) nur wenig Zeit in Anspruch. Darüber hinaus besitzt der K-LWL 2/3 trotz des relativ großen Durchmessers von etwa 1 mm eine außerordentlich hohe, die Montage und Verlegung erleichternde Biegefestigkeit. Die optische Dämpfung des Faserkerns 2 beträgt typischer Weise 70 – 100 db/km ( $\lambda = 570 \text{ nm}$ ) bzw. 125 – 150 db/km ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ).

35

Bei den als Mantelmaterial bzw. als Material für die äußere Mantelschicht verwendeten fluorhaltigen Polymeren kann es sich um reine Polymere, Copolymeren fluorhaltiger Monomere sowie Copolymeren fluorhaltiger Monomere mit Acrylsäure oder Acrylaten

sowie Mischungen solcher Polymere oder Copolymere handeln. In Betracht kommen insbesondere Vinylidenfluorid, Tetrafluorethen, Hexafluorpropen, Methacrylsäure-tetrafluor-propylester, Methacrylsäure-pentafluor-propylester, Methacrylsäuretrifluor-ethylester, Methacrylsäure-heptadeca-fluor-decylester sowie Mischungen oder Copolymerisate derselben, wahlweise auch Acrylsäure- oder Acrylatmodifizierte Polymere, Copolymeren oder Polymermischungen.

Die Außendurchmesser des Faserkerns 2 und Fasermantels 3 entsprechen der in der IEC 60 793-2 spezifizierten Norm (Außendurchmesser des Mantels  $\varnothing_{\text{Mantel}} = 1000 \pm 60 \mu\text{m}$ , 10 Kerndurchmesser  $\varnothing_{\text{Kern}}$  typischerweise  $10\text{--}20 \mu\text{m}$  kleiner als  $\varnothing_{\text{M}}$ ; numerische Apertur  $0,5 \pm 0,15$ ). Es ist selbstverständlich auch möglich, die Maße des Faserkerns 2 und des Fasermantels 3 entsprechend den anderen Normwerten ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 750 \pm 45 \mu\text{m}$  bzw.  $500 \pm 30 \mu\text{m}$ ) zu wählen oder den Abmessungen der im freien Handel erhältlichen Stufenindexprofil-K-LWL ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 75 \mu\text{m}/125 \mu\text{m}/250 \mu\text{m}/380 \mu\text{m}/1500 \mu\text{m}/2000 \mu\text{m}/3000 \mu\text{m}$ ) anzupassen.

Die den K-LWL umhüllende durch Co- oder Tandemextrusion aufgebrachte Formmasse 4 schützt den empfindliche K-LWL 2/3 vor äußeren Einflüssen. Ihre Dicke ist entsprechend der oben erwähnten Norm so gewählt, daß der Außendurchmesser der Ader  $\varnothing_{\text{Ader}} = 2,2 \pm 0,1 \text{ mm}$  ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 1000 \mu\text{m}$  oder  $\varnothing_{\text{Mantel}} = 750 \mu\text{m}$ ) bzw.  $\varnothing_{\text{Ader}} = 1,5 \pm 0,1 \text{ mm}$  ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 500 \mu\text{m}$ ) beträgt.

Die als Schutzhülle dienende und besonders gut auf dem fluorhaltigen Polymer des Fasermantels 3 haftende Formmasse 4 besteht aus einem modifizierten PA, dessen Carboxyl-Endgruppenkonzentration maximal  $15 \mu\text{Äq/g}$  beträgt und dessen Aminoendgruppenkonzentration im Bereich zwischen  $50\text{--}300 \mu\text{Äq/g}$  liegt. Die genannte Aminoendgruppenkonzentration wird durch einen aminischen Regler eingestellt, den man dem noch nicht auspolymerisierten PA zusetzt (Einpolymerisation des Kettenreglers). Als Kettenregler eignen sich z.B. Hexylamin, Octylamin, Ethylhexylamin, Tridecylamin, Dibutylamin, Stearylamin sowie weitere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Monoamine, die 2–44 C-Atome, insbesondere 4–36 C-Atome enthalten als auch Diamine wie z.B. 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Diaminocyclohexan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, m- oder p-Xylylendiamin, Cyclohexyldimethylendiamin, Bis-(p-aminocyclohexyl)methan sowie weitere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine, die 2–44 C-Atome, insbesondere 6–36 C-Atome enthalten, als auch der Überschuß eines aminischen difunktionellen Monomers, das Hauptkomponente des Polyamids ist.

Geeignete Polyamide im Sinne der Erfindung sind Homo- und Copolyamide, die sich bei genügend tiefen Temperaturen, d.h. bei maximal 220° C, verarbeiten lassen, um den Mantel und Faserkern des K-LWL nicht zu beschädigen. Erfindungsgemäß ist es wesentlich, daß die eingesetzten Polyamide eine relative Viskosität von unter 2,0, 5 insbesondere von unter 1,8 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1,4–1,8 aufweisen (relative Viskosität gemessen 0,5 % in m-Cresol bei 20° C).

Solche Polyamide können auch polyamidbildenden Monomeren wie z.B. Caprolactam, Laurinlactam, Aminocapronsäure, Aminoundecansäure, Dodecandisäure, Dimersäure, 10 Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, tert-butyl-Isophthalsäure, Phenylindan-dicarbonsäure, Diaminobutan, Hexamethylen-diamin, Methylpentamethylendiamin, 3,3 Dimethyl-4,4-Xylylendiamin, 2,2-Bis(p-aminocyclohexyl)-propan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan, Isophorondiamin, Polypropylenglycoldiamin, Norbonandiamin, 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, TCD-15 Diamin aufgebaut sein, sofern sie einen Schmelzpunkt von maximal 220° C aufweisen, vorzugsweise sollen die Polyamide einen Schmelzpunkt unter 210° C und besonders bevorzugt unter 200° C aufweisen. Hierzu gehören erfindungsgemäß insbesondere PA 11, PA 12, PA 610, PA 612, PA 1212 oder die Copolyamide PA 6/12, PA 6/9/6, PA 6/9/12, PA 610/6, PA 610/11, PA 610/12, PA 612/6, PA 612/11, PA 612/12, oder deren 20 Gemische, wobei PA 12 besonders bevorzugt ist.

Den so aufgebauten Polyamiden können noch die üblichen Zusatzstoffe wie UV- und Hitzestabilisatoren, Kristallisationsbeschleuniger, Weichmacher, Flammschutzmittel, Gleitmittel und anorganische Füllstoffe zugesetzt sein.

25 Um den Haftsitz der aus einem modifizierten Polyamid gefertigten Schutzhülle 4 auf dem Fasermantel 3 zu prüfen, wurde folgende Testmethode angewandt:

- teilweises Absetzen der Schutzhülle einer ca. 500 mm langen Ader derart, daß die 30 Länge der verbleibenden Schutzhülle ca. 30 mm beträgt;
- Durchführung des abgesetzten Teils der Ader durch die Bohrung einer Platte, wobei der Durchmesser der Bohrung mit  $\varnothing \approx 1,1$  mm etwas größer ist als der Außendurchmesser des Fasermantels;
- Einspannen des abgesetzten Endes der Ader in eine Zugprüfmaschine 35 (Abzugsgeschwindigkeit: 10 mm/min) und
- Messung der Zugkraft, bei der sich die Schutzhülle vom Mantel des K-LWL löst.

Dem Test unterworfen wurden die in der Tabelle angegebenen PA 12 Typen.

Polymer	NH <sub>2</sub> -Endgruppenkonzentration	COOH-Endgruppenkonzentration	rel. Viskosität 0,5% in m-Cresol 20° C	
PA Nr. 1	10	95	1.65	PA nicht erfindungsgemäß
PA Nr. 2	95	< 15	1.66	PA erfindungsgemäß
PA Nr. 3	134	< 5	1.58	PA erfindungsgemäß
PA Nr. 4	173	< 5	1.47	PA erfindungsgemäß

5 Hierbei zeigte sich, daß die für das Abstreifen einer aus PA Nr. 1 bestehenden Schutzhülle benötigte Zugkraft aufgrund des von Probe zu Probe sehr unterschiedlichen Haftsitzes der Schutzhülle auf dem jeweiligen K-LWL minimal etwa 11 N (kein Haftsitz), typischerweise 40–50 N und maximal 51 N betrug. Die gemessenen Abstreifkräfte für Adern mit erfindungsgemäßen PA-Schutzhüllen variierten mit Werten 10 zwischen 68–75 N deutlich weniger. Der gemessene Maximalwert der Abstreifkraft von 75 N überrascht um so mehr, als die Extrusionstemperatur für die die Schutzhülle bildende Formmasse wegen der vergleichsweise niedrigen Glasübergangstemperatur des als Kernmaterial verwendeten PMMA ( $T_g \approx 100–110^\circ C$ ) nur etwa  $T = 185–200^\circ C$  betragen durfte.

15 Eine vergleichsweise große Abstreifkraft wurde auch bei einer optischen Ader gemessen, deren Schutzhülle aus dem in EP 0 767 190 A1 beschriebenen PA bestand. Für die genannten Anwendungen eignet sich dieses PA allerdings nicht, da die Wärmelagerung entsprechend aufgebauter Adern (24 h bei  $T = 80^\circ C$ ) eine Braunkärbung des äußeren Mantelbereichs zur Folge hatte.

20

Im folgenden drei typische Beispiele getesteter Adern ( $\varnothing_{\text{Mantel}} = 1000\mu\text{m}$ ;  $\varnothing_{\text{Schutzhülle}} = 2,2\text{ mm}$ ):

25 1) K-LWL: Typ SB-1000; Asahi Chemical Industry Co., LTD  
Formmasse: Grilamid L16A (erfindungsgemäß PA);  
EMS-Chemie AG; CH-7013 Domat/Ems  
Verarbeitungstemperatur der Formmasse:  $T = 190^\circ C$   
Verarbeitungsgeschwindigkeit: 60 m/Min

Abstreifkraft: 68 – 75 N (Mittelwert 73N)

2) K-LWL: SB-1000

Formmasse: Grilamid L16 LM (nicht erfindungsgemäßes PA);

5 EMS-Chemie AG

Verarbeitungstemperatur: T = 190° C

Verarbeitungsgeschwindigkeit: 60 m/Min

Abstreifkraft: 48-51N (Mittelwert 49N)

10 3) K-LWL: Typ TB-1000; Asahi Chemie Industry Co., LTD

Formmasse: Grilamid L16LM (nicht erfindungsgemäß PA)

Verarbeitungstemperatur: T = 190° C

Verarbeitungsgeschwindigkeit: 60m/Min

Abstreifkraft: 7-18N (Mittelwert 11N)

15

Die Erfindung beschränkt sich selbstverständlich nicht auf die oben beschriebenen Ausführungsbeispiele. So ist es ohne weiteres möglich,

20

- die Schutzhülle 4 der optischen Ader 1 auch mehrschichtig auszubilden (siehe insbesondere WO 99/1203) oder sie mit einem PVC-Mantel der Dicke d  $\approx$  1–2 mm zu versehen;

- Verstärkungselemente, insbesondere Glasfasern, Kohlefasern oder Mineralfasern in die Schutzhülle 4 einzubetten;

- dem Schutzhüllenmaterial noch Füllstoffe (Ruß, Talkum, usw.) beizumischen und

25

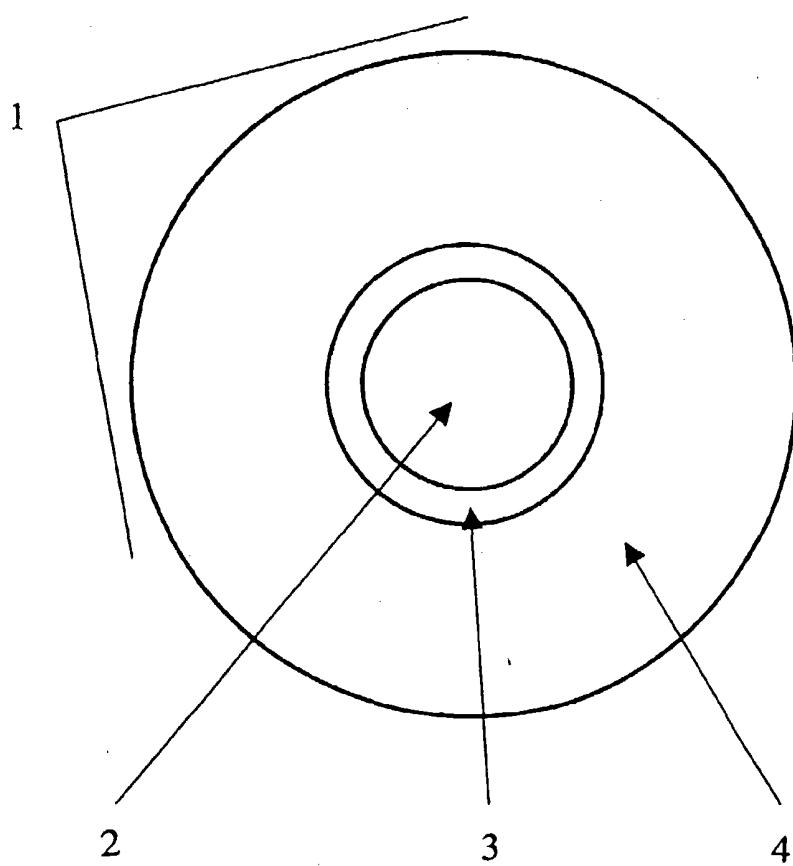
- eine oder mehrere der optischen Adern 1 als lichtübertragende Elemente in den aus A. Weinert: Kunststofflichtwellenleiter- Grundlagen, Komponenten, Installation; Publicis MCD Verlag, 1998, Seiten 55–62 bekannten Simplex-, Duplex-, Zwillings- oder Hybridkabeln zu verwenden.

## Patentansprüche

1. Optische Ader (1) mit einem einen Faserkern (2) und einen ein- oder mehrschichtig aufgebauten Fasermantel (3) aufweisenden Kunststoff-Lichtwellenleiter-(K-LWL)-(2,-3)-und -mindestens einer den K-LWL (2,-3)-umschließenden Schutzhülle (4), wobei der Fasermantel (3) oder zumindest seine äußere Schicht aus einem fluorhaltigen Kunststoff und die Schutzhülle (4) aus Polyamid bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzhülle (4) aus Polyamiden oder Copolyamiden oder deren Gemischen mit einem Schmelzpunkt von unter 220° C besteht und selbsthaftend auf dem Fasermantel (3) aufgebracht ist, wobei die Carboxylendgruppenkonzentration des Polyamids maximal 15  $\mu\text{Äq/g}$  beträgt und die Aminoendgruppenkonzentration im Bereich zwischen 50  $\mu\text{Äq/g}$  und 300  $\mu\text{Äq/g}$  liegt.
2. Optische Ader nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamide oder Copolyamide oder deren Gemische einen Schmelzpunkt von unter 210° C und besonders bevorzugt von unter 200° C aufweisen.
3. Optische Ader nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamide ausgewählt sind aus der Gruppe, die aus PA 11, PA 12, PA 610, PA 612, PA 1212 oder den Copolyamiden PA 6/12, PA 6/9/6, PA 6/9/12, PA 610/6, PA 610/11, PA 610/12, PA 612/6, PA 612/11, PA 612/12 oder deren Gemischen besteht, wobei PA 12 besonders bevorzugt ist.
4. Optische Ader nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylendgruppenkonzentration des Polyamids maximal 15  $\mu\text{Äq/g}$  beträgt und die Aminoendgruppenkonzentration im Bereich zwischen 90  $\mu\text{Äq/g}$  und 250  $\mu\text{Äq/g}$  liegt.
5. Optische Ader nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminoendgruppenkonzentration durch Zugabe von mono- oder difunktionellen Aminen oder durch Überschuß einer das Polyamid bildenden Diaminkomponente eingestellt ist.
6. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid zumindest einen Zusatzstoff aus der Gruppe UV-Stabilisator, Wärme-Stabilisator,

Kristallisationsbeschleuniger, Weichmacher, Flammenschutzmittel, Gleitmittel oder organischer Füllstoff enthält.

7. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Fasermantel (3) aus Vinylidenfluorid, Tetrafluorethen, Hexafluorpropen, Methacrylsäure-tetrafluor-propylester, Methacrylsäure-pentafluor-propylester, Methacrylsäure-trifluor-ethylester, Methacrylsäure-heptadecafluor-decylester sowie Mischungen oder Copolymerisaten der genannten Stoffe, wahlweise auch aus Acrylsäure- oder Acrylat-modifizierten Polymeren, Copolymeren oder Polymermischungen besteht.
8. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserkern (2) aus Polymethylmethacrylat (PMMA) besteht.
9. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Außendurchmesser des K-LWL (2,3) im Bereich zwischen 75 – 3000 µm liegt.
10. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Außendurchmesser des Fasermantels (3)  $1000 \pm 60 \mu\text{m}$  oder  $750 \pm 45 \mu\text{m}$  oder  $500 \pm 30 \mu\text{m}$  beträgt.
11. Optische Ader nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des Faserkerns (2) etwa 10 bis 20 µm kleiner ist als der entsprechende Außendurchmesser des Fasermantels (3).
12. Optische Ader nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Außendurchmesser der optischen Ader (1) im Bereich zwischen 0,15 mm und 5,0 mm liegt.

**Fig. 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Appl. No  
PCT/EP 00/02831

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G02B1/04 G02B6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 239 935 A (ASAHI GLASS CO LTD) 7 October 1987 (1987-10-07) claims 1-8 page 7, line 27 - line 50 page 8, line 1 - line 11 ---	1
A	EP 0 883 001 A (TORAY INDUSTRIES) 9 December 1998 (1998-12-09) claims 1-15 page 7, line 26 - line 29 ---	1
A	WO 95 24450 A (HENKEL KGAA ;HEUCHER REIMAR (DE); MAASSEN ULRIKE (DE); KOPANNIA SI) 14 September 1995 (1995-09-14) claims 1-8 page 10, paragraph 1 ---	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2000

Date of mailing of the international search report

12/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo NL,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/02831

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 767 190 A (INVENTA AG) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application claims 1-11	1
A	GB 2 198 258 A (EMS-INVENTA AG.) 8 June 1988 (1988-06-08)	1
	claims 1-7 page 5, line 19 - line 32 page 7, line 22 - line 25	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 390 (P-1405), 19 August 1992 (1992-08-19)	1
	& JP 04 127107 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 28 April 1992 (1992-04-28)	
	abstract	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0239935	A 07-10-1987	JP 6079095 JP 62232601 DE 3771758 US 4804246	C B A A A	1953774 6079095 62232601 3771758 4804246	28-07-1995 05-10-1994 13-10-1987 05-09-1991 14-02-1989
EP 0883001	A 09-12-1998	JP WO	10160947 9823982	A A	19-06-1998 04-06-1998
WO 9524450	A 14-09-1995	DE AT DE EP JP US	4408277 166100 59502172 0749463 9509978 5883172	A T D A T A	14-09-1995 15-05-1998 18-06-1998 27-12-1996 07-10-1997 16-03-1999
EP 0767190	A 09-04-1997	DE JP US US US	19537003 9194815 5804670 5869157 5869190	A A A A A	10-04-1997 29-07-1997 08-09-1998 09-02-1999 09-02-1999
GB 2198258	A 08-06-1988	CH CN DE FR IT JP SE SE US	669678 1033824 3724997 2606782 1211918 63139035 465541 8704413 4936651	A A A A B A B A A	31-03-1989 12-07-1989 04-08-1988 20-05-1988 08-11-1989 10-06-1988 23-09-1991 18-05-1988 26-06-1990
JP 04127107	A 28-04-1992	JP	2938951	B	25-08-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02831

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G02B1/04 G02B6/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 239 935 A (ASAHI GLASS CO LTD) 7. Oktober 1987 (1987-10-07) Ansprüche 1-8 Seite 7, Zeile 27 - Zeile 50 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 11	1
A	EP 0 883 001 A (TORAY INDUSTRIES) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Ansprüche 1-15 Seite 7, Zeile 26 - Zeile 29	1
A	WO 95 24450 A (HENKEL KGAA ;HEUCHER REIMAR (DE); MAASEN ULRIKE (DE); KOPANNIA SI) 14. September 1995 (1995-09-14) Ansprüche 1-8 Seite 10, Absatz 1	1
	---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. Juli 2000

12/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Depijper, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02831

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 767 190 A (INVENTA AG) 9. April 1997 (1997-04-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11 -----	1
A	GB 2 198 258 A (EMS-INVENTA AG.) 8. Juni 1988 (1988-06-08) Ansprüche 1-7 Seite 5, Zeile 19 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 22 - Zeile 25 -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 390 (P-1405), 19. August 1992 (1992-08-19) & JP 04 127107 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 28. April 1992 (1992-04-28) Zusammenfassung -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0239935 A	07-10-1987	JP	1953774 C	28-07-1995
		JP	6079095 B	05-10-1994
		JP	62232601 A	13-10-1987
		DE	3771758 A	05-09-1991
		US	4804246 A	14-02-1989
EP 0883001 A	09-12-1998	JP	10160947 A	19-06-1998
		WO	9823982 A	04-06-1998
WO 9524450 A	14-09-1995	DE	4408277 A	14-09-1995
		AT	166100 T	15-05-1998
		DE	59502172 D	18-06-1998
		EP	0749463 A	27-12-1996
		JP	9509978 T	07-10-1997
		US	5883172 A	16-03-1999
EP 0767190 A	09-04-1997	DE	19537003 A	10-04-1997
		JP	9194815 A	29-07-1997
		US	5804670 A	08-09-1998
		US	5869157 A	09-02-1999
		US	5869190 A	09-02-1999
GB 2198258 A	08-06-1988	CH	669678 A	31-03-1989
		CN	1033824 A	12-07-1989
		DE	3724997 A	04-08-1988
		FR	2606782 A	20-05-1988
		IT	1211918 B	08-11-1989
		JP	63139035 A	10-06-1988
		SE	465541 B	23-09-1991
		SE	8704413 A	18-05-1988
		US	4936651 A	26-06-1990
JP 04127107 A	28-04-1992	JP	2938951 B	25-08-1999